

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86105718.0

22 Anmeldetag: 25.04.86

61 Int. Cl.: **C 07 C 125/073**

C 07 C 127/19, C 08 F 20/36
A 61 K 6/08

30 Priorität: 07.05.85 DE 3516257

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.86 Patentblatt 86/47

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Reiners, Jürgen, Dr.**
Carl-Rumpff-Strasse 57
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Winkel, Jens, Dr.**
Hahnenweg 6
D-5000 Köln 80(DE)

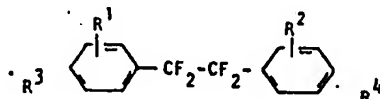
72 Erfinder: **Klauke, Erich, Dr.**
Elchendorffweg 8
D-5068 Odenthal(DE)

72 Erfinder: **Söling, Carlhans, Dr.**
Carl-Leverkus-Strasse 10
D-5068 Odenthal(DE)

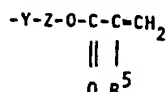
72 Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr.**
Wolfskaul 4
D-5000 Köln 80(DE)

64 (Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung.

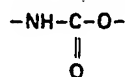
67 Die neuen (Meth)-Acrylsäureester der Formel



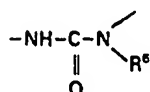
in der
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄- Alkylrest bedeuten und
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die
Gruppe



stehen, wobei
Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoff-
kette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls
Sauerstoffbrücken enthalten kann und durch gegebenenfalls
1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,
wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl und

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl stehen,
können für Dentalmaterialien verwendet werden.

5 BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Mn/ABc

10

(Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung

15 Die Erfindung betrifft neue fluorhaltige Acrylsäure- und
Methacrylsäureester, im folgenden (Meth)-Acrylsäureester
genannt, und ihre Herstellung. Die neuen Verbindungen kön-
nen als Monomere für die Anwendung im Dentalbereich einge-
setzt werden.

20

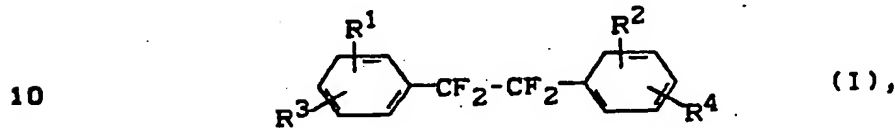
Fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate wie 1,1,1,3,3,3-Hexa-
fluor-2-Phenyl-2-acryloyloxy-propan sind aus Org. Coat.
Plast. Chem. 42, 204-207, (1980) bekannt. Ähnlich aufge-
baute (Meth)acrylsäureester, wie 1,3-Bis-(2-(meth)acryl-
25 oyl-oxy-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropyl-2)-5-perfluoralkyl-
benzol und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet werden in
der US 4 356 296 beschrieben. Durch die Trifluormethyl-
gruppen werden die Carbinole acidifiziert und die daraus
hergestellten Carbinolester zeichnen sich durch eine ver-
minderte Hydrolysenbeständigkeit aus. Dadurch ist ihre
30 Verwendbarkeit als Dentalmonomere eingeschränkt.

Weiterhin ist die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octa-
fluoro-pentyl-methacrylat in Zahnfüllmassen in J. Dent.
35 Res. 58, 1181 - 1186 (1979) beschrieben.

Le A 23 583-Ausland

5 Monomere dieses Typs liefern Dentalmaterialien mit
niedrigem mechanischen Eigenschaftsniveau.

Es wurden neue (Meth)-Acrylsäureester der Formel

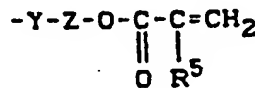


gefunden,
in der

15 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 - bis
 C_4 -Alkylrest bedeuten und

20 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen der
Reste



25 stehen, wobei

R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

30 Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



wobei

35 R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,
und

5 2 eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoff-
kette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die
gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und
gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacry-
latreste substituiert ist.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substitu-
enten im allgemeinen folgende Bedeutung haben.

15 Alkyl kann im allgemeinen einen geradkettigen oder ver-
zweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden
Alkylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl,
Butyl und Isobutyl.

20 Niederalkyl kann einen geradkettigen oder verzweigten
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen
bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden Niederalkyl-
reste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl,
Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl.

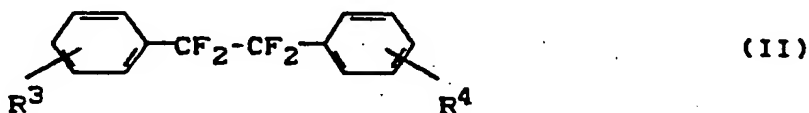
25 Z ist im allgemeinen eine geradkettige oder verzweigte
Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die
durch gegebenenfalls 1 bis 4 Methacrylat- oder Acrylat-
reste substituiert ist. Beispielsweise seien die folgenden
Kohlenwasserstoffketten genannt: Ethylen, Propylen, 2-
30 (Meth)acryloyloxy-1,3-propylen, 3-(Meth)acryloyloxy-1,2-
propylen, 2-(Meth)acryloyloxymethyl-2-ethyl-1,3-propylen
und 2,2-Bis(meth)acryloyloxymethyl-1,3-propylen.

35

Die neuen (Meth)-Acrylsäureester sind farblos, schwer-
flüchtig und ergeben nach Polymerisation transparente
Kunststoffe.

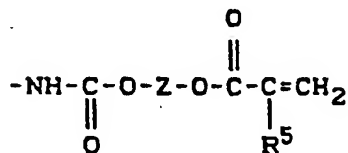
Sie lassen sich besonders gut in Abdichtungsmitteln, Kle-
bestoffen und vorzugsweise Dentalmaterialien, wie Zahn-
füllmassen und Beschichtungsmitteln, verwenden. Die
so erhaltenen Materialien zeichnen sich durch eine über-
raschend große Widerstandsfähigkeit gegenüber physika-
lischer und chemischer Beanspruchung aus. In besonderem
Maße sind Härte und Bruchfestigkeit gegenüber üblichen,
zu diesem Zweck eingesetzten Materialien, verbessert.
Besonders hervorzuheben sind die günstigen Oberflächen-
eigenschaften und geringe Wasseraufnahme der mit den neuen
(Meth)-Acrylsäureestern erhaltenen Polymerisate.

Bevorzugte (Meth)-Acrylsäureester sind Verbindungen der
Formel



in der

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen der
Reste



stehen,

wobei

5

R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und

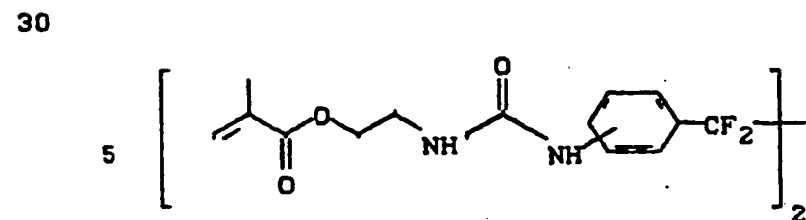
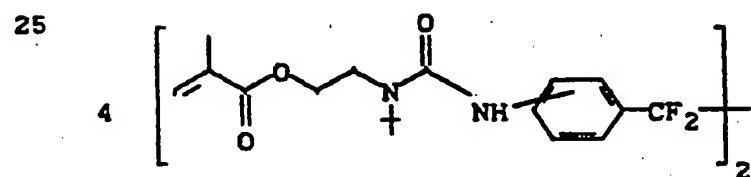
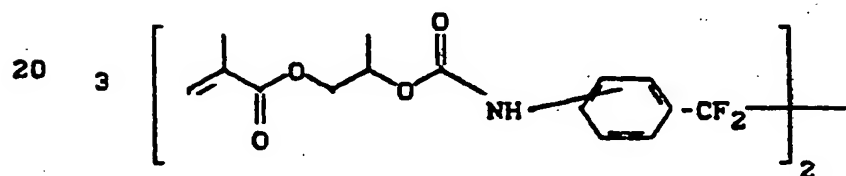
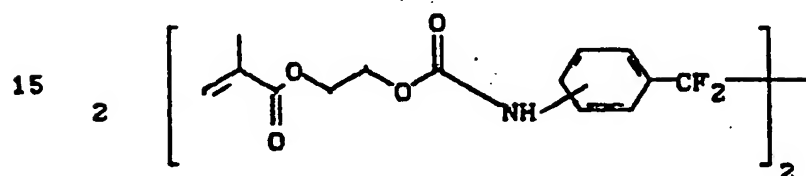
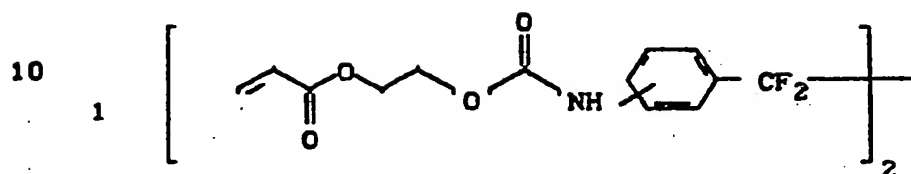
10 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

15 Die Substituenten R^3 und R^4 stehen vorzugsweise in 3,3'- oder 3,4'- oder 4,4'-Stellung im 1,2-Diphenyl-tetrafluorethan stehen. Besonders günstige mechanische Werte und niedrige Monomerviskositäten werden erhalten, wenn Gemische von Stellungsisomeren eingesetzt werden. Am besten eignen sich Gemische mit überwiegendem Anteil an
20 3,3'- oder 3,4'-Isomeren.

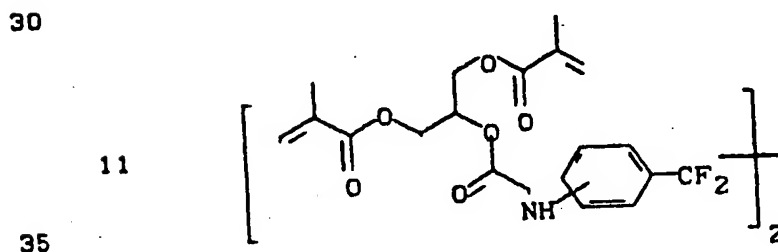
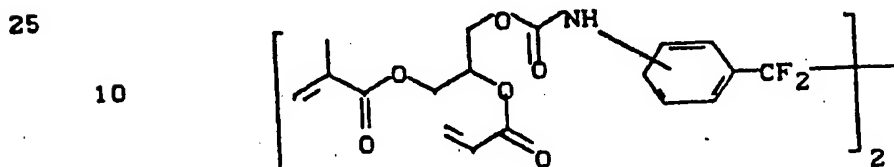
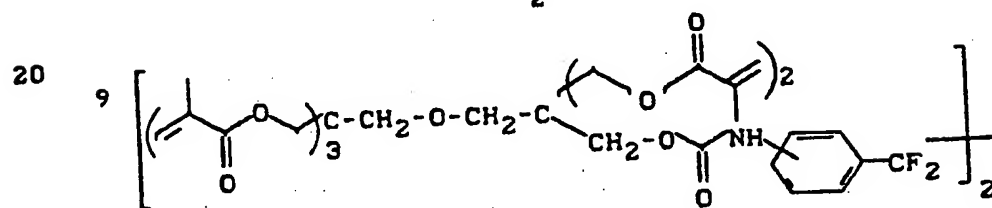
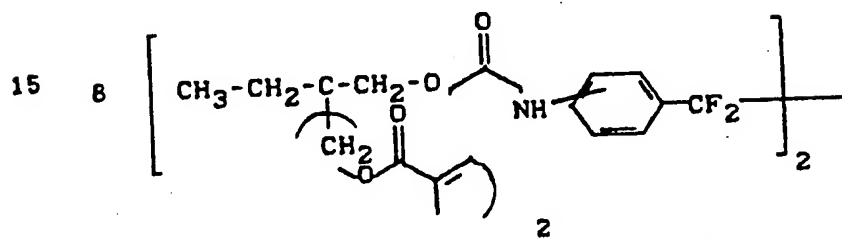
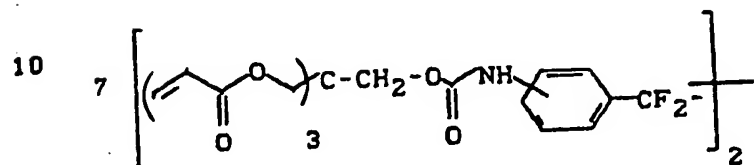
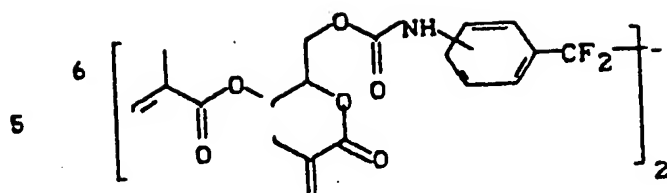
Bei den Substituenten R^3 und R^4 handelt es sich um Methacrylat-Gruppen enthaltende Alkyloxycarbonylaminoreste, die man z.B. durch Umsetzung entsprechender Isocyanatgruppen mit Methacrylat-Gruppen enthaltenden Hydroxylverbindungen erhalten kann. Bevorzugt sind z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylate, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Propantrioldi(meth)acrylate sowie Pentaerythrittri(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat. Auch Hydroxyverbindungen, die sowohl Acrylat- als auch Methacrylatgruppen enthalten, sind gut geeignet. Besonders bevorzugte Hydroxylverbindungen sind 2-Hydroxypropylmethacrylat und Propantrioldimethacrylat (Gemisch von 1,2- und 1,3-Dimethacrylat) und
30 Hydroxy-methacryloyloxy-acryloyloxypropan (Gemisch von 1,2- und 1,3-Diester).

5 Beispielsweise seien die folgenden (Meth)-Acrylsäureester
genannt:

Tabelle 1

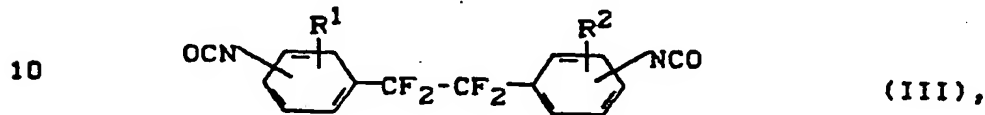


35



35

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein 1,2-Bis-(isocyanatophenyl)-tetrafluorethan der Formel



in der
15 R^1 und R^2 die obengenannte Bedeutung haben,

mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



in denen

25 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,

30 R^5 Wasserstoff oder Methyl und
 R^6 Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten,

in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators im Temperaturbereich von 20 bis 100°C umgesetzt.

Die Herstellung der Isocyanatverbindungen der Formel III
5 kann beispielsweise gemäß Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Band VIII, S. 119 ff (G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1952) durch Umsetzung der entsprechenden Diaminoverbindungen mit Phosgen durchgeführt werden (siehe
auch: Zh. Obshch. Khim. 32 (9), 3035-3039 (1962), und
10 35 (9), 1612-1620 (1965) und RA 168274 (1963)).

Die Umsetzung der Diisocyanate gemäß Formel III zu den erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäureestern erfolgt vorzugsweise unter Wasserausschluß in einem inerten Lösungsmittel.
15 Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind: Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenchlorid, Toluol, Acetonitril und Frigene. Bevorzugte Lösungsmittel sind Chloroform, Tetrahydrofuran, Frigen 113 und Acetonitril.

20 Die Umsetzung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt.

Zur Beschleunigung der Umsetzung werden vorzugsweise zinnhaltige Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat oder Zinn-
25 (II)octoat verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind Verbindungen mit tert. Aminogruppen und Titanverbindungen. Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen vorteilhaft in Gegenwart von 0,01 bis 0,2 Gew.% eines Polymerisations Inhibitors, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, unter Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch
35

5 möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter-
oder Überdruck durchzuführen. Ein geeigneter Inhibitor ist
zum Beispiel 2,6-Di-tert. Butyl-4-methylphenol. Geeignet
ist auch Luft, die in das Reaktionsgemisch eingeleitet
wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise
10 wie folgt durchgeführt werden:

Die Reaktanden werden in dem Lösungsmittel gelöst und
unter Rühren mit dem Katalysator versetzt. Der zeitliche
Verlauf der Umsetzung kann beispielsweise durch Messung
15 der IR-Spektren verfolgt werden. Nach vollständiger Um-
setzung der Isocyanatgruppen werden die Reaktionsprodukte
durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorherige
Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien, beispielsweise
Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder Aluminiumoxid ist
20 möglich.

Für die Anwendung als Monomere für polymere Zahnfüllmassen
oder Beschichtungsmittel (Zahnlacke) im Dentalbereich kön-
nen die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester der For-
25 mel I mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um
beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzu-
passen. Viskositäten im Bereich von 60 bis 10000 mPas sind
dabei bevorzugt. Dies ist dadurch erreichbar, daß man den
erfindungsgemäßen Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer
30 niedrigerer Viskosität als Reaktivverdünner zumischt. Die
erfindungsgemäßen Verbindungen werden in der Mischung mit
Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-%
eingesetzt, wobei ein Anteil von 50 bis 90 Gew.-%
besonders bevorzugt ist.

35

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls
5 bevorzugt, Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer
(Meth)-Acrylsäureester einzusetzen.

Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die
mehrere Comonomere als Reaktivverdünner enthalten.

10

Beispielsweise seien die folgenden Comonomere genannt:

Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimeth-
acrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldi-
15 methacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, 2,2-Bis[p-(2'-
hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan, 2,2-
Bis[p-(2'-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propan, Tri-
methylolpropan-tri(meth)-acrylat, Bis-(Meth)acryloyloxy-
ethoxymethyl)- tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan (gemäß DE-OS
20 2931925 und 2931926) usw.

Insbesondere werden Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar
einen Siedepunkt über 100°C besitzen.

25 Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester lassen sich,
gegebenenfalls in Mischung mit dem genannten Monomeren,
mit an sich bekannten Methoden zu vernetzten Polymerisaten
aushärten (G. M. Brauer, H. Argentar, Am. Chem. Soc.,
Symp. Ser. 212, S 359-371 (1983)). Für die sogenannte
30 Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxidischen
Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf
Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet. Beispiele
für Peroxide sind:

35 Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-4-Chlorbenzoyl-
peroxid.

Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise
5 N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin,
Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und das in der
DE-PS 2759239 beschriebene N-Methyl-N-(2-methyl-
carbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

10 Die Konzentrationen des Peroxids bzw. des Amins werden
vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevor-
zugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung
betragen. Die Peroxid- bzw. aminhaltige Monomermischungen
werden bis zur Anwendung getrennt gelagert.

15 Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrah-
lung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise
im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymeri-
sation gebracht werden. Als Initiatoren für die fotoiniti-
20 ierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil,
Benzildimethylketal, Benzoinmonoalkylether, Benzophenon,
p-Methoxybenzophenon, Fluorenon, Thioxanthon, Phenan-
threnchinon und 2,3-Bornandion (Campherchinon), gegebenen-
falls in Gegenwart von synergistisch wirkenden Fotoaktiva-
25 toren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanol-
amin, 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäurebisallylamid.
Die Durchführung des Photopolymerisationsverfahrens ist
beispielsweise in der DE-PS 3135115 beschrieben.

30 Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfin-
dungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen
Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisa-
tions-Inhibitoren zugesetzt werden.

35

5 Das Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor
werden jeweils im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis
0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomer-
mischung eingesetzt. Die Monomermischungen können ohne
Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahn-
lacke) eingesetzt werden.

10

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhal-
tenen Monomermischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um
einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomer-
mischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis
15 10000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfin-
dungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Mono-
mermischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe
zugemischt werden. Beispielsweise seien Bergkristall,
Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure,
20 Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan
und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-OS 23 47 591)
genannt.

Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des
25 Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylate vorzugs-
weise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftver-
mittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit
Organosiliciumverbindungen erreicht werden (E.P. Pluedde-
mann, Progress in Organic coatings, 11, 297 bis 308
30 (1983)). Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimeth-
oxysilan eingesetzt.

35

5 Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen
weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser
von 0,01 bis 100 μ m, vorzugsweise von 0,05 bis 50 μ m auf,
besonders bevorzugt 0,05 bis 5 μ m. Es kann auch vorteil-
haft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen,
10 die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser
besitzen.

Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im all-
gemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

15 Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Kompo-
nenten unter Verwendung handelsüblicher Knetmaschinen ver-
arbeitet.

20 Der Anteil der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester
in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85
Gew.-%, bezogen auf die Füllmasse.

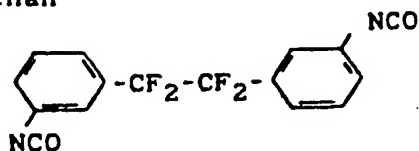
25

30

35

Beispiel 1

Herstellung von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan



In 2,3 l Chlorbenzol werden bei ca. 0° C 621 g Phosgen einkondensiert. Bei einer Temperatur von -10° C bis +10° C werden 353 g 1,2-Bis(3-aminophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan, gelöst in 1,2 l Chlorbenzol, langsam zugegeben. Der Ansatz wird im Verlauf von vier Stunden bis 120° C hochgeheizt. Ab etwa 80° C wird weiter gasförmiges Phosgen eingeleitet. Bei 100 bis 110° C wird die Lösung klar. Man leitet bei 120° C noch 90 Minuten lang Phosgen durch die Lösung. Anschließend wird mit CO₂ das noch gelöste Phosgen ausgeblasen und dann der Ansatz durch Destillation aufgearbeitet. Man erhält 355 g 1,2-Bis-(3-Isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan Kp: 145 bis 150° C/0,1 mbar, Fp: 139 bis 140° C (Reinheit lt. GC 97%).

Setzt man zur Phosgenierung ein ungereinigtes Diamin ein, wie man es durch Hydrierung der entsprechenden nicht umkristallisierten Dinitroverbindung erhält, so bekommt man nach dem gleichen Verfahren der Basenphosgenierung wie oben das Diisocyanat mit einem Gehalt an von ca. 80 %. Fp: 128 bis 135° C.

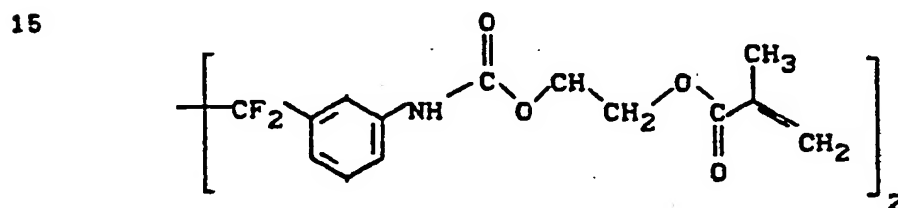
Ein Diisocyanatgemisch des 1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetrafluorethans mit einem Gehalt von nur ca. 45 % reinem 3,3'-Diisocyanat erhält man dann, wenn man aus dem Gemisch der entsprechenden Dinitroverbindungen die reine

3,4-Verbindung durch Umkristallisieren aus Toluol ab-
trennt und die so erhaltenen Mutterlaugen aufarbeitet,
hydriert und wie oben beschrieben phosgeniert.

Der Schmelzbereich des destillierten Diisocyanatgemisches
ist bei 117 bis 127°C.

Beispiel 2 (3,3'-Isomer der Verbindung 2 aus Tabelle 1)

Herstellung von



16,8 g (50 mmol) 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan aus Beispiel 1 werden in 100 ml Acetonitril suspendiert. 50 mg Dibutylzinndilaurat werden zugegeben. Nach Erwärmen auf 50°C werden 13 g (100 mmol) 2-Hydroxyethyl-methacrylat zugetropft. Zur Stabilisierung wird Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch bis zum Verschwinden der Absorptionsbande der Isocyanatgruppe verfolgt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 36 Stunden, kann aber durch Erhöhung der Temperatur bzw. Verwendung von Zinn-(II)-octoat noch verkürzt werden.

Zur Aufarbeitung wird ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum entfernt und die Suspension abfiltriert.

35

5 Beispiel 4 (Verbindung 3 aus Tabelle 1)

Geht man von einem Gemisch von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und 1,2-Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan aus, entsteht in analoger
10 Weise zu Beispiel 3 das meta/para-Isomerengemisch.

Beispiel 5 (Gemisch der isomeren Verbindungen 6 und
11 aus Tabelle 1)

15 Umsetzung von 1,2-Bis-(Isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan mit Bis-(methacryloxy)-hydroxypropan (Isomerengemisch).

20 67,2 g (200 mMol) eines Isomerengemischs von Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 200 ml Chloroform suspendiert und 0,4 g Dibutylzinndilaurat sowie 0,063 g 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zugegeben. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur
25 werden 91,2 g (400 mMol) Bis-(methacryloxy)-hydroxypropan zugetropft.

Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden ist die Umsetzung beendet. Die Reaktionsmischung wird wie in Beispiel 3
30 aufgearbeitet. Das Produkt ist eine farblose viskose Flüssigkeit.

Molmasse (Osmometr.) 787.

35

5 Anwendungsbeispiele:

Beispiel 6

Herstellung von Beschichtungs-Lösungen

10

a) redoxhärtendes System

In einer Lösung aus des in Beispiel 3 genannten Monomers
(70 T.) und Triethylenglykoldimethacrylat (30 T.) werden
15 1,94 Gew.-% Di-Benzoylperoxid gelöst (entsprechend
0,008 Mol Peroxid pro 100 g Monomermischung).

In einer zweiten, kein Peroxid enthaltenden, sonst aber
gleich zusammengesetzten Mischung werden 2 Gew.-%
20 N-Methyl- N-(2Methylcarbamoyloxy-propyl)-3,5-dimethyl-
anilin (DE-PS 2759239) gelöst.

Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden zuvor
beschriebenen Lösungen härtet in 2 bis 3 Minuten aus.
25

Die mechanischen Eigenschaften verschiedener Monomere sind
in der Tabelle 2 aufgeführt.

b) lichthärtendes System
30

In einer Monomermischung der unter a) beschriebenen Zusam-
mensetzung (ohne Peroxid) werden 0,5 Gew.-% 4-N,N-Di-
methylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid, 0,125 Gew.-%
Benzildimethylketal, 0,2 Gew.-% Bicyclo[2,2,1]-1,7,7-
35 trimethyl-heptan- 2,3-dion (2,3-Bornandion) gelöst.

- 5 Beim Belichten mit einer Dentallampe härtet die Flüssigkeit aus (Belichtungszeit 40 Sekunden).

Beispiel 7

- 10 Beispiel 6 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt, wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylenglykoldimethacrylat verwendet werden.

Beispiel 8

- 15 Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7

a) Wallace-Härteprüfung

- 20 Probenherstellung für redoxhärtende Beschichtungslösung:

- Die beiden in Beispiel 6a) beschriebenen jeweils Amin oder Peroxid enthaltenden Lösungen werden im Gewichtsverhältnis 1:1 30 Sekunden lang gemischt und in eine Ringform gegossen, die mit einer Metallplatte (mit Polyamidfolie überzogen) abgedeckt wird. Nach der Aushärtung der Probe wird eine zweite, mit Polyamidfolie bedeckte Metallplatte aufgelegt. Die Metallplatten werden mit Hilfe einer Zwinge zusammengepreßt. Die Form wird 135 Minuten in ein Wasserbad von 37°C gegeben. Danach werden die Probekörper entnommen und beidseitig mit Siliciumcarbidpapier (1000) geschliffen.

35

5 Probenherstellung für lichthärtende Beschichtungslösung:

Die in Beispiel 6b) beschriebene Lösung wird in eine mit einer Polyamidfolie abgedeckte Ringform gegossen und nach Auflegen einer zweiten Folie durch Bestrahlen (beidseitig 10 60 Sekunden) mit einer Dentallampe ausgehärtet. Danach wird wie beim redoxgehärteten Probekörper verfahren.

Die Messung der Wallace-Eindringtiefe erfolgt im Zeitraum von 15 bis 45 Minuten nach Aushärtung der Proben. Eine 15 Vickerspyramide wird dabei 15 Sekunden lang unter einer Vorlast von 1 g und dann 60 Sekunden lang unter einer Hauptlast von 100 g aufgedrückt.

Eine Eindringtiefe des Diamanten unter Einwirkung der 20 Hauptlast wird als Wallace-Eindringtiefe (H_W 100/60) in μm registriert. Es werden für die Beurteilung einer Probe jeweils 5 Messungen herangezogen.

b) Prüfung der mechanischen Eigenschaften

25

Das Beschichtungsmittel aus Beispiel 6 wurde gemäß der DIN 13922 der Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul unterzogen.

30 Beispiel 9

Beispiel 8 wurde unter Verwendung des Beschichtungsmittels aus Beispiel 7 wiederholt.

Die Meßergebnisse aus Beispiel 8 und Beispiel 9 sind in 35 Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7
(wenn nicht anders vermerkt, entspricht die Polymerisations-Aktivierung der von Beispiel 6 und 7)

Zusammensetzung des Beschichtungsmittels (Gewichtsanteile)		Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Wallace-Eindringtiefe [mm]
A) 70 T. Monomer aus Beispiel 3				
30 T. TEGDMA*			5982	
redoxhärtend	1,6 % Peroxid:	95,3		
	1,7 % Amin			
redoxhärtend		100,0		0,0161 ± 0,0003
lichthärtend				0,0140 ± 0,0007
B) 67,2 T. Monomer aus Beispiel 5				
32,8 T. TEGDMA*				
redoxhärtend				0,0156 ± 0,0017
lichthärtend		90,4	2115	0,0149 ± 0,0011
C) 67,2 T. Bis-GMA (Vergleich)				
32,8 T. TEGDMA*				
redoxhärtend				0,0169 ± 0,0011
lichthärtend		71,2	1995	0,0152 ± 0,0018

* TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat

Bis-GMA = Bisphenol A-diglycidylidimethacrylat

(=2,2-Bis[4-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxy-)propoxyphenyl]propan

5

Beispiel 10

Herstellung einer redoxhärtenden Zahnfüllmasse.

- 10 Aminpaste: In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der
erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3
und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimeth-
acrylat werden 2,0 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Me-
thylcarbamoxyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin
15 gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g
einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem
mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die
mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan
silanisiert wurden, zu einer Paste verar-
20 beitet.

Peroxid-
paste:

- 25 In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der
erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3
und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimeth-
acrylat werden 1,94 Gew.-% Dibenzoylperoxid
gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g
einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem
mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die
30 mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan
silanisiert wurden, zu einer Paste verar-
beitet.

Eine Mischung von gleichen Teilen Aminpaste und Peroxid-
35 paste härtet innerhalb von 2 bis 3 Minuten aus.

5 Beispiel 11

Herstellung eines lichthärtenden Zahnfüllungsmaterials

10 In einer Mischung aus 70 Gewichtsteilen Monomer aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 0,2 Gew.-% 2,3-Bornandion, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal und 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid gelöst.

15 5 g dieser Lösung werden mit 15 g des in Beispiel 9 beschriebenen Füllstoffs zu einer Paste verarbeitet (75 % Füllstoffgehalt).

20 Die Aushärtung erfolgt durch Belichtung mit einer Dentalampe der Fa. Kulzer. Bei einer Belichtungszeit von 40 Sekunden beträgt die Aushärtungstiefe 6 mm.

Beispiel 12

25 Beispiel 10 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylenglykoldimethacrylat verwendet werden.

Beispiel 13

30

Prüfung der Dentalmassen aus Beispiel 10 und 11

Die Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul wird gemäß der DIN 13922 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 3 zusammengefaßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 3 Mechanische Eigenschaften von Dentalmassen
(Lichtaktivierung gemäß Beispiel 10 und 11)

Monomermischung	Füllstoffgehalt	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]
70 T. Monomer aus Beispiel 3			
30 T. TEGDMA*	75 % Glaskeramik	143.5	12890
67.2 T. Monomer aus Beispiel 5			
32.8 T. TEGDMA*	75 % Glaskeramik	128.7	13250

* TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5

Beispiel 14

Messung von Festkörperoberflächenspannungen

- 10 An durch lichtinduzierte Polymerisation ausgehärteten
Beschichtungsmitteln der Beispiele 6 und 7 wurden
Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt. Mittels
eines Video- Systems wurde das dynamische Benetzungsver-
halten von Flüssigkeiten auf den Festkörperoberflächen be-
15 stimmt. Die Oberflächenspannungen wurden aus den Anfangs-
randwinkeln von 5 Prüfflüssigkeiten berechnet. Die Er-
gebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 4

Messung der Festkörperoberflächenenspannungen

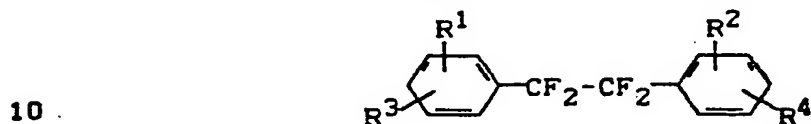
Monomer aus Beispiel	Verhältnis Monomer zu TEGDMA*)	Gesamt [mN/m]	unpolarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [%]
3	60/40	39,7	30,2	9,5	23,9
3	77/23	39,6	33,8	5,8	14,6
5	67,2/32,8	40,7	35,2	5,5	13,5
Vergleich (Bis-GMA)	67,2/32,8	42,2	28,7	13,5	32,0

* TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5 Patentansprüche

1. (Meth)-Acrylsäureester der Formel



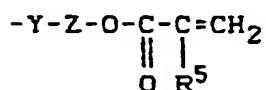
in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

15

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-
bis C₄-Alkylrest bedeuten und

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen
20 der Reste



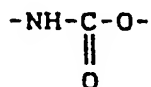
stehen, wobei

25

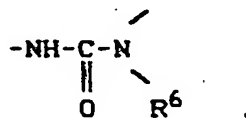
R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe

30



oder



wobei

35

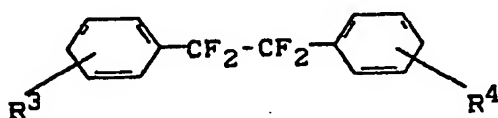
R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

und

0201778

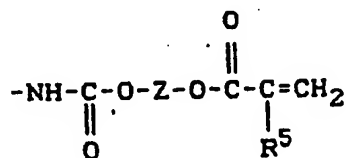
2 eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
 serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
 bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken
 enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis
 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert
 ist.

2. (Meth)-Acrylsäureester nach Anspruch 1 der Formel



in der

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen
 der Reste



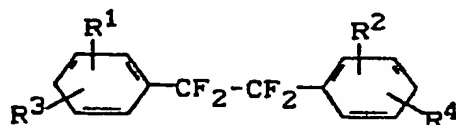
stehen, wobei

R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und

0201778

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoff-
kette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet,
die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten
kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat-
oder Methacrylatreste substituiert ist.

3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acrylsäureestern
der Formel

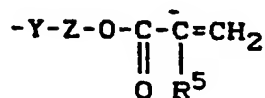


in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-
bis C₄-Alkylrest bedeuten und

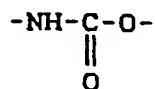
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste



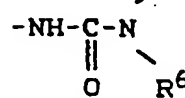
stehen, wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



wobei

5

R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht, bedeutet,

und

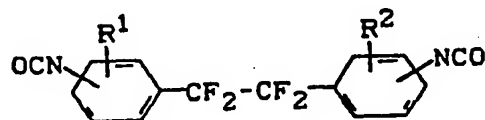
10

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,

15

dadurch gekennzeichnet, daß man einen 1,2-Bis-(isocyanatophenyl)-tetrafluorethan der Formel

20



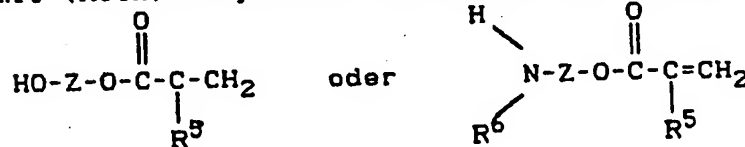
in der

25

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest bedeuten,

30

mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



in denen

35

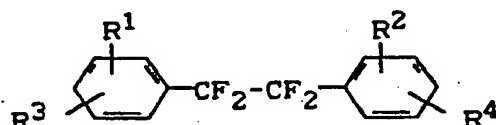
Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoff-
kette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet,
die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten
kann, und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat-
oder Methacrylatreste substituiert ist,

R⁵ Wasserstoff oder Methyl und

R⁶ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten,

in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines
Katalysators im Temperaturbereich von 20 bis 100°C
umsetzt.

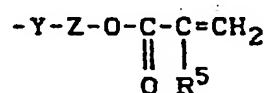
4. Polymerisat aus (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-
bis C₄-Alkylrest bedeuten und

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste



stehen, wobei

R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe

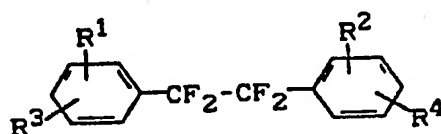


wobei

R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht, bedeutet, und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

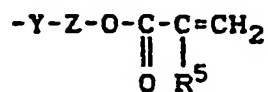
5. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel



in der

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest bedeuten und

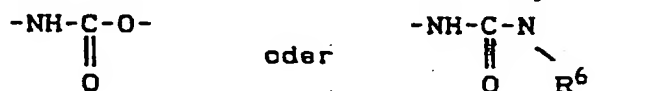
R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste



stehen, wobei

R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



wobei

R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

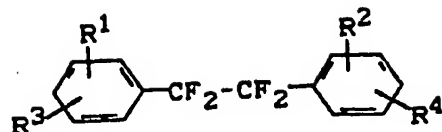
und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert
ist,

im Dentalbereich.

6. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

5



in der

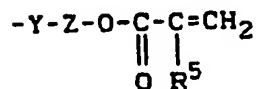
10

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 -
bis C_4 -Alkylrest bedeuten und

15

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste



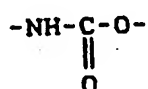
20

stehen, wobei

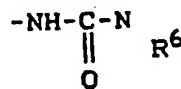
R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

25

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



wobei

30

R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

und

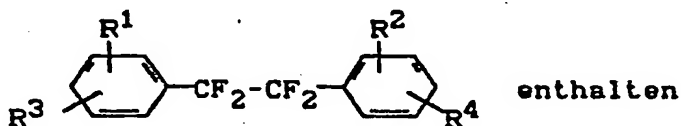
35

0201778

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert
ist,

10 bei der Herstellung von Zahnfüllmassen und Zahnbe-
schichtungsmitteln.

- 15 7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die (Meth)-Acrylsäureester in Zahnfüllmassen
eingesetzt werden.
8. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die (Meth)-Acrylsäureester in Beschichtungsmitteln
für Zähne eingesetzt werden.
9. Zahnfüllmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
(Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der

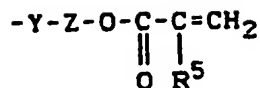
30 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-
bis C₄-Alkylrest bedeuten und

35 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste

0201778

5



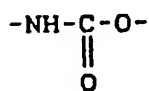
stehen, wobei

R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

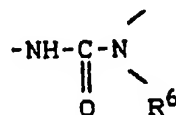
10

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe

15



oder



wobei

R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht, bedeutet,

20

und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0201778

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86105718.0
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D,A	ORGANIC COATINGS AND PLASTICS CHEMISTRY, Band 42, 23.-28. März 1980, Houston, Texas JAMES R. GRIFFITH et al. "The syn- thesis of fluorinated acrylics via fluoro tertiary alcohols" Seiten 204-207 --	1,3-9	C 07 C 125/073 C 07 C 127/19 C 08 F 20/36 A 61 K 6/08
D,A	US - A - 4 356 296 (JAMES R. GRIFFITH et al.) * Spalten 3,5,6 * --	1,3-9	
A	US - A - 3 979 426 (ROBERT DEMAJIS- TRE) * Zusammenfassung; Spalten 1-4 * --	1,3,4	
A	US - A - 4 424 395 (ROBERT M. STROM) * Gesamt * --	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
A	US - A - 3 726 886 (JAMES T.K. WOO et al.) * Gesamt * --	1,3,4	C 07 C 125/00 C 07 C 127/00 C 08 F 20/00 C 07 C 69/00
A	DE - A1 - 3 106 367 (PRONINA, INNA ALEXSEEVNA et al.) * Zusammenfassung * --	1,3	
A	GB - A - 1 321 760 (W.R.GRACE & CO.) * Patentansprüche 1,5 * --	1,3,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 30-07-1986	Prüfer HEIN
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0201778

Nummer der Anmeldung

-2-

EP 86105718.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	EP - A2 - O 041 145 (BASF AKTIEN-GESELLSCHAFT) * Patentansprüche 1,6 * -----	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 30-07-1986	Prüfer HEIN
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			